



(51) 国際特許分類7 C08L 51/06, 23/26, C08J 3/02, C09D 151/06, 123/26, C09J 151/06, 123/26	A1	(11) 国際公開番号 WO00/37558 (43) 国際公開日 2000年6月29日(29.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07143 (22) 国際出願日 1999年12月20日(20.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/361009 ✓ 1998年12月18日(18.12.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100-6070 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 時田 卓(TOKITA, Suguru)(JP/JP) 斎藤忠雄(SAITO, Tadao)(JP/JP) 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (DE, FR, GB) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RESIN DISPERSION, METHOD OF PREPARING THE SAME, RESIN-COATED METAL SHEET OBTAINED WITH THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING LAMINATE (54)発明の名称 樹脂分散物、その調整方法、それを用いた樹脂塗工金属板及び積層板の製造方法 (57) Abstract A resin dispersion which comprises an organic solvent and dispersed therein solid particles comprising a grafting-modified ethylene/α-olefin random copolymer having a specific α-olefin unit content (a), a specific intrinsic viscosity [η] (b), and a specific polar monomer unit content (h). The dispersion has excellent adhesion when used as an adhesive or heat-sealing material for bonding polyolefins to each other or for bonding a metal to a polyolefin. It is hence effectively used especially as a packaging adhesive, a laminating adhesive, a material for coating materials, or a primer.		

特定の α -オレフィン成分含有量 (a)、特定の極限粘度 $[\eta]$ (b) および特定の極性モノマー成分含有量 (h) を有する、グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる固体状粒子を、有機溶媒に分散してなる樹脂分散物。

本発明の樹脂分散物は、ポリオレフィン同士、あるいは金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール剤として、優れた接着性を示すため、特に包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマーとしても有効に使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュー・ジラランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

樹脂分散物、その調製方法、それを用いた樹脂塗工金属板
及び積層板の製造方法

技 術 分 野

本発明は塗料や接着剤として有用な樹脂分散物に関するものであり、より詳細には低温ヒートシール性に優れた樹脂分散物に関する。

背 景 技 術

難接着性のポリプロピレンとアルミニウム等の金属との接着剤として、変性ポリプロピレンの樹脂分散物が提案されてきた（特開昭63-12651号公報）。さらに、本発明者らは接着時のヒートシール温度を下げるために、原料樹脂であるポリプロピレンの検討を行い、上記発明品より低温でヒートシール可能な変性ポリプロピレンの樹脂分散物を提案した（特開平3-91514号公報）。

しかし、市場では、生産ラインの簡略化、コストダウンの要請が強く、被着体としてポリプロピレンに加えて、ポリエチレンの使用が検討されてきており、より低温でポリエチレンにヒートシールすることができる樹脂分散物が望まれていた。本発明者らは、被着体をポリエチレンにした場合にヒートシール性に優れた樹脂分散体を開発すべく検討したところ、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に、極性モノマーをグラフトして得た特定の変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を有機溶媒に分散してなる樹脂分散物が、上記条件を満たすことを見いだし、本

発明を開発した。

本発明は、このような従来技術に伴う問題点を解決すべくなされたものであり、低温ヒートシール性に優れたポリレフィン用、特にポリエチレン用の接着剤となり得る樹脂分散物、その製造方法、およびその用途を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る樹脂分散物は、

(a) エチレンおよび炭素原子数 6 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成成分を含み、両成分の合計 100 モル% に対し、エチレン成分が 75 ～ 97 モル% かつ前記 α -オレフィン成分が 3 ～ 25 モル% であり、

(b) 135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.2 ～ 5.0 dl/g であり、かつ、

(h) 極性モノマーから誘導されるグラフト成分を含み、かつ該極性モノマーグラフト成分が 0.1 ～ 15 重量% の量で含まれるグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固体状粒子を、有機溶媒に分散してなることを特徴としている。

本発明に係るグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに

(c) ガラス転移温度 (T_g) が -40℃ 以下であり、

(d) X線回折法により測定された結晶化度が 30% 未満であり、

(e) GPC により求めた分子量分布 (M_w/M_n) が、3 以下であることが望ましい。

前記グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上記特性に

加えてさらに、

下記等式：

$$B \text{ 値} = POE / (2 PO \cdot PE)$$

(式中、POE、2 POおよびPEは、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められたパラメーターであり、PE及びPOは、それぞれ変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分と α -オレフィンの合計モル数に対する、エチレン、 α -オレフィンのそれぞれのモル分率であり、POEは、全ダイアッド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である) から算出して求めたB値が、1.0～1.4であることが望ましい。

本発明に係る樹脂分散物の製造方法は、

(a') エチレンおよび炭素原子数6～20の α -オレフィンから誘導される構成成分を含み、両成分の合計100モル%中、エチレン成分が75～97モル%かつ前記 α -オレフィン成分が3～25モル%であり、

(b') 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 dl/gである未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に極性モノマーをグラフトして、極性モノマーから誘導される構成成分を0.1から15重量%含むグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を製造した後に、該グラフト変性共重合体の固体状粒子を有機溶媒に分散させることを特徴としている。

本発明の樹脂分散物の製造方法では、前記未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、さらに

(c') ガラス転移温度(T_g)が -40°C 以下であり、

(d') X線回折法により測定された結晶化度が30%未満であり、かつ

(e') GPCにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が、3以下であることが望ましい。

上記の製造方法において、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに

(f') 下記等式：

$$B \text{ 値} = POE / (2PO \cdot PE)$$

(式中、POE、2POおよびPEは、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められたパラメーターであり、PE及びPOは、それぞれ変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分と α -オレフィンの合計モル数に対する、エチレン、 α -オレフィンのそれぞれのモル分率であり、POEは、全ダイアッド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である) から算出して求めたB値が、1.0から1.4であることが望ましい。

また、上記の製造方法において、前記未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、さらに

(g') 該未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と同一の重量平均分子量 (光散乱法による) を有し、かつエチレン含量が70モル%である直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ に対する、上記 (b') で測定される極限粘度 $[\eta]$ の比 ($g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})$) が0.95を超える値である直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることが望ましい。

本発明に係る樹脂塗工金属板の製造方法は、前記の樹脂分散物を金属板上に塗布して塗工膜を形成することを特徴としている。

本発明に係る積層板の製造方法は、前期の樹脂分散物を金属板上に塗布して接

着剤層を形成し、その接着剤層を介してオレフィン系樹脂シートまたはフィルムを積層することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る樹脂分散物は、極性モノマーをグラフトして変性して得た固体状グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が有機溶剤に分散してなる樹脂分散物である。そして、前記グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、特定のエチレンおよび（a） α -オレフィン成分含有量、（b）極限粘度 $[\eta]$ および（h）極性モノマーグラフト成分含有量を有している。

また、本発明に係る樹脂分散物の製造方法では、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとをランダム共重合させて得た未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を、極性モノマーをグラフトして変性した後、有機溶媒に分散して樹脂分散物を製造している。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明に係る樹脂分散物で用いられる変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、（a）特定の α -オレフィン成分含有量と、（b）特定の極限粘度 $[\eta]$ と、（h）特定の極性モノマー（グラフトモノマー）成分含有量を有している。

このような変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体において、上記炭素原子数6～20の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-

オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどを例示できる。これら α -オレフィン単独で用いても、2種以上を組合わせてもよい。

このような α -オレフィン内、炭素数6～20、中でも特に6～12、さらに特に炭素数8の α -オレフィン、例えば1-オクテンが好ましい。

本発明の樹脂分散物において、このようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、(a) エチレン構成成分および α -オレフィン構成成分の合計100モル%中、 α -オレフィン成分の含有量が3～25モル%、好ましくは6～25モル%、さらに好ましくは5～15モル%である。

このようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.2～5.0 dl/g、好ましくは0.5～5.0 dl/g、さらに好ましくは0.8～3.0 dl/gである。

本発明で用いられるグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述の α -オレフィン含有量(a)および極限粘度 $[\eta]$ (b)を有するとともに、(h) 極性モノマーから誘導される成分が、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%、特に0.6～8重量%である。

このような特性(a)、(b)および(h)を有するグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を樹脂分散物に用いることにより、各種被着素材、例えば各種オレフィン系樹脂素材に対する接着性が確保され、被着素材間でのばらつきも少ないので実用上極めて有利である。

本発明では、以上の特性 (a)、(b) および (h) を有するグラフト変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体は、(c) DSC (示差走査熱量計) で求めたガラス転移点 (T_g) が -40°C 以下、特に -45°C 以下、さらに特に $-45 \sim -80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

このようなグラフト変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体は、融点が、 90°C 以下であることが好ましい。

このようなグラフト変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体は、(d) X線回折法により測定された結晶化度が 30% 未満、特に 25% 以下であることが好ましい。

また、グラフト変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体は、(e) GPC より求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 3.0 以下、特に 2.5 以下、さらに特に 2.5 \sim 1.2 であることが好ましい。

さらに、グラフト変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体は、(f) ^{13}C -NMR 法により求めた、共重合体中のモノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ (B 値) が 1.0 \sim 1.4、特に 1.0 \sim 1.3 であることが好ましい。

なお、エチレン・ α ・オレフィン共重合体における B 値は、共重合体中の連鎖中における各モノマーから誘導される構成成分の組成分布状態を表わす指標であり、下記等式：

$$B = \text{POE} / (2 \text{PO} \cdot \text{PE})$$

(式中、PE および PO は、それぞれ未変性エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α ・オレフィン成分のモル分率であり、POE は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α ・オレフィン成分交互連鎖数の割合である) により算出することができる。

B値を求める変数となるパラメータ：PE、POおよびPOE値は、具体的には、下記のように ^{13}C -NMRスペクトルを測定して求められる。

10mmφの試験管中で約200mgのエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させて試料を調製し、この試料の ^{13}C -NMRスペクトルを下記の測定条件下で測定して得る。

測定条件

測定温度：120℃

測定周波数：20.05MHz

スペクトル幅：1500Hz

フィルタ幅：1500Hz

パルス繰り返し時間：4.2sec

パルス幅：7 μ sec

積算回数：2000～5000回

PE、POおよびPOE値は、上記のようにして得られる ^{13}C -NMRスペクトルから、G.J.Ray (Macromolecules, 10,773(1977))、J.C.Randall(Macromolecules, 15,353(1982))、K.Kimura (Polymer,25,4418(1984))らの報告に基づいて求めることができる。

なお、上記式より求められるB値は、グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体中で両モノマー成分が交互に分布している場合には2となり、両モノマー成分が完全に分離して重合している完全ブロック共重合体の場合には0となる。

本発明では、上記特性を有するグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の中でも、特に直鎖状および長鎖分岐型のグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明で用いられるグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとをランダムに共重合させて得た未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体をグラフト変性することによって調製することができる。

また、本発明で好ましく用いられる直鎖状および長鎖分岐型のグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、グラフト変性に際して、それぞれ直鎖状および長鎖分岐型の未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いて調製することができる。

このような未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、特定の α -オレフィン含有量（a'）及び極限粘度（b'）を有しており、さらに特定のガラス転移温度（c'）、結晶化度（d'）、分子量分布（e'）およびB値（f'）を有することが望ましい。

なお、これら未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の特性（a'）～（f'）については、各々、既に上述したグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体における α -オレフィン含有量（a）、極限粘度（b）、ガラス転移温度（c）、結晶化度（d）、分子量分布（e）およびB値（f）と同様である。

また、上記のような直鎖状の未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、（g'）その極限粘度 $[\eta]$ から求められる $g\eta^*$ 値が、0.95を超えている。この $g\eta^*$ 値は、以下の等式：

$$g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$$

（ここで、 $[\eta]$ は、上記（b'）で測定される極限粘度であり、 $[\eta]_{\text{blank}}$ は、その極限粘度 $[\eta]$ のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と同一重

量平均分子量（光散乱法による）を有し、かつエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。）により定義される。

また、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型の未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、(g') その $g\eta^*$ 値が、0.2~0.95、好ましくは0.4~0.9、さらに好ましくは0.5~0.85である。この $g\eta^*$ 値は、上述した方法により求められる。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の $g\eta^*$ 値 (g') が0.95以下であると、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示す。

以下、このような未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製、およびこれを用いたグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に付いて詳述する。

未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製

未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、可溶性バナジウム化合物とアルキルアルミニウムハライド化合物とからなるバナジウム系触媒、またはジルコニウムのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるジルコニウム系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6~20の α -オレフィンとをランダムに共重合させて調製することができる。

また、上記直鎖状および長鎖分岐状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、それぞれ特定のメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6~20の α -オレフィンとをランダム共重合させることによって調製することができる。

先ず、これらバナジウム系触媒、ジルコニウム系触媒およびメタロセン系触媒、およびこれらを用いた重合方法に付いて説明する。

バナジウム系触媒およびジルコニウム系触媒

上記バナジウム系触媒で用いられる可溶性バナジウム化合物としては、具体的には、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、モノエトキシ二塩化バナジウム、バナジウムトリアセチルアセトネート、オキシバナジウムトリアセチルアセトネートなどが挙げられる。

また、このバナジウム系触媒で用いられるアルキルアルミニウムハライド化合物としては、具体的には、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムモノブロミド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

上記ジルコニウム系触媒で用いられるジルコニウムのメタロセン化合物としては、具体的には、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ジメチルシリレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

また、このジルコニウム系触媒で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、アルミノオキサンまたはベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物がある。

ジルコニウム系触媒は、ジルコニウムのメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物とともに、有機アルミニウム化合物を含有していてもよい。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

上記のようなバナジウム系触媒またはジルコニウム系触媒を用いたエチレンと α -オレフィンとの共重合は、溶液状または懸濁状あるいはこの中間領域で行な

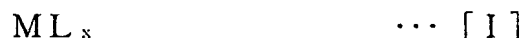
うことができ、いずれの場合にも不活性溶剤を反応媒体として用いるのが好ましい。

メタロセン系触媒

上記メタロセン系触媒は、メタロセン化合物 [A] を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物 [A] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] および／またはメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物 [A] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] および／またはイオン対を形成する化合物 [C] とともに有機アルミニウム化合物 [D] とから形成されてもよい。

メタロセン化合物 [A]

まず、上記直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製に際して用いられるメタロセン化合物 [A] としては、下記の一般式 [I] で示される化合物が挙げられる。



式 [I] 中、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷移金属の原子価である。

Lは、遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-、ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル

基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

式〔I〕で示される化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のL（以下単に他のLということもある）としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、水素原子またはスルホン酸含有基（ $-SO_3R^a$ ）

〔ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。〕

などが挙げられる。

炭素原子数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、

アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、フェニル、トリルなどのアリール基、ベンジル、ネオフィルなどのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^a$) としては、メタンスルホナト基、*p*-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記式で表わされるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には、下記式 [Ia] で表わされる。



なお、式 [Ia] 中、Mは上記遷移金属であり、 R^2 はシクロペントジエニル骨格を有する基（配位子）であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立にシクロペントジエニル骨格を有する基または上記一般式 [I] 中の他のLと同様である。 k は1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

以下に、Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペントジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物を例示する。

ビス（シクロペントジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、
ビス（シクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペントジ

エニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムフェノキシモノクロリド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (sec-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (イソブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (オクチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビ

ス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-オクチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-エチル-3-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルベンジルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを例示することができる。

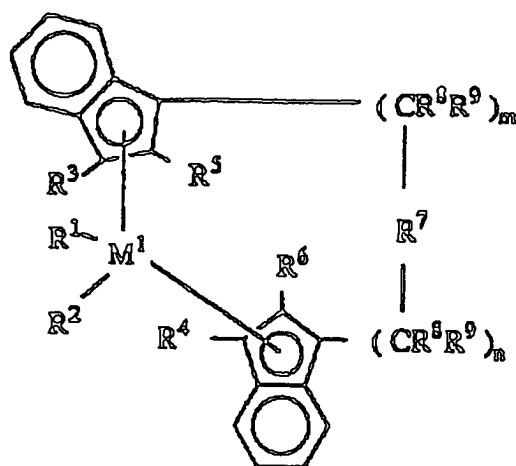
上記の1, 3-位置換シクロペンタジエニル基を1, 2-位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。また上記式 [Ia] において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個すなわち R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介

して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に式 [I] 中で説明した他のLと同様である。

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-クロルベンゼンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに、下記式 [Ib] で示される特開平4-268307号公報に記載のメタ

セン化合物が挙げられる。



... [Ib]

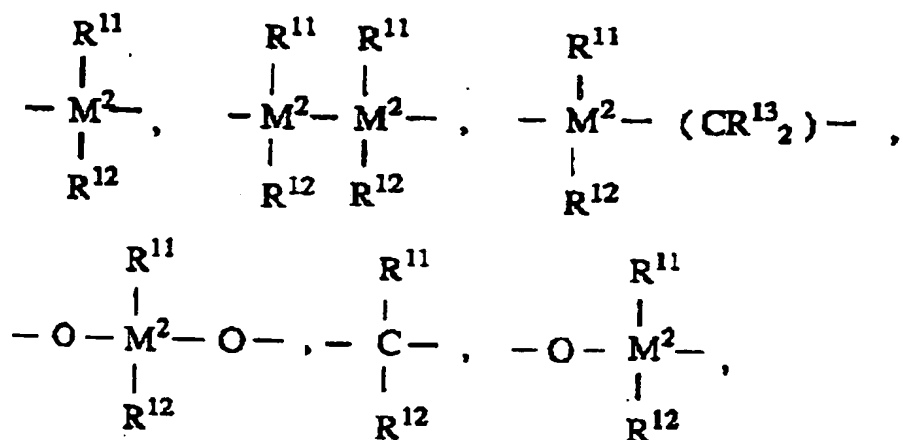
なお、式 [Ib] 中、 M^1 は、周期律表の第IVB族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。 R^1 および R^2 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 4 のアルケニル基、炭素原子数 7 ~ 40、好ましくは 7 ~ 10 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ~ 40、好ましくは 7 ~ 12 のアルキルアリール基、炭素原子数 8 ~ 40、好ましくは 8 ~ 12 のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、

$-\text{SiR}^{10}_3$ または $-\text{PR}^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基である。

R^3 および R^4 は、特に水素原子であることが好ましい。 R^5 および R^6 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は、 R^3 および R^4 と同じであるが水素原子でない。 R^5 および R^6 は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～4 のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

R^7 は、下記式で表される：



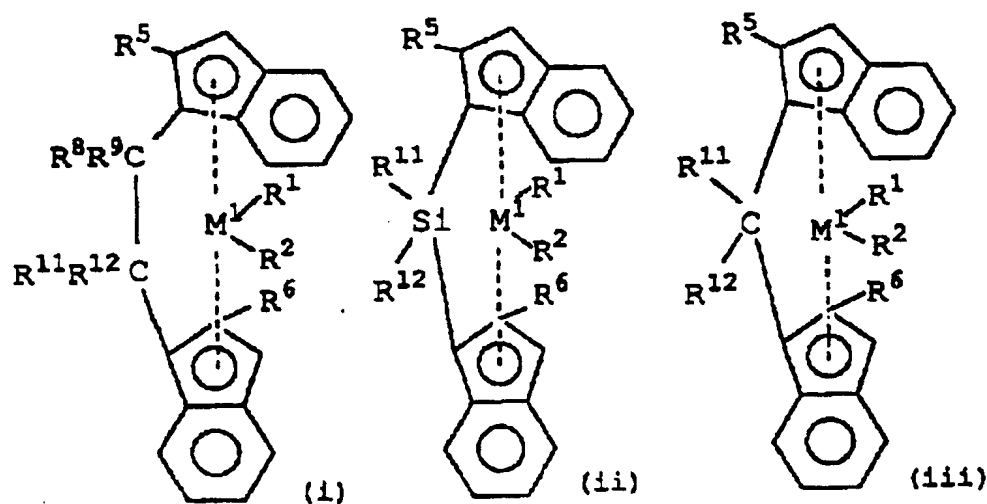
$=\text{BR}^{11}$ 、 $=\text{AlR}^{11}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{11}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{11}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ であり、その際、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、さらに好ましくはメチル基、炭素原子数 1～10 のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10 のフ

ルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基、または炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基であるか、または R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とは、それぞれそれらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成してもよい。

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。 R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

R^8 および R^9 は、互いに同じであっても異なってもよく、 R^{11} と同じである。 m および n は、互いに同じであっても異なってもよく、0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、 $m+n$ は 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 である。

上記条件を充たす特に好ましいメタロセン化合物を下記 (i) ～ (iii) に示す。



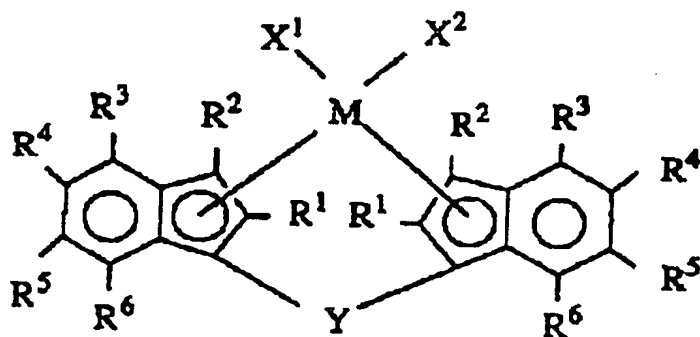
[上記式 (i)、(ii) 及び (iii) 中、 M' は Zr または Hf であり、 R^1 および

R²はメチル基または塩素原子であり、R⁵およびR⁶はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、R⁸、R⁹、R¹¹およびR¹²が上記の意味を有する。]

このような式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

rac-エチレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジメチル、rac-エチレン- (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジメチル、rac-フェニル (メチル) シリレン- (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジフェニル-シリレン- (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-メチルエチレン- (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン- (2-エチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド。

このようなメタロセン化合物の製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる (例：特開平4-268307号公報参照)。本発明では、下記式 [Ic] で示される遷移金属化合物 (メタロセン化合物) を用いることもできる。



... [Ic]

なお、式 [Ic] 中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素原子数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル基、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換し

た置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

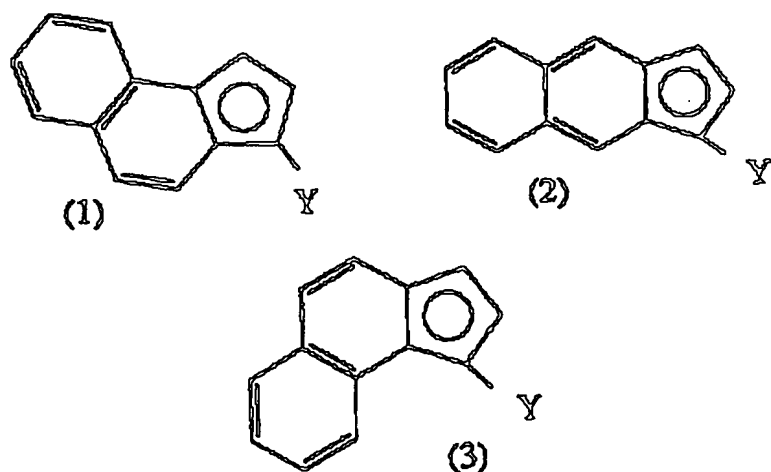
これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって単環の芳香族環を形成していてもよい。

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、Mに配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。



これらのうち上記式(1)で示される配位子が好ましい。前記芳香族環は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。

X¹およびX²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、前記R¹およびR²と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記R¹、R²と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルス

ルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

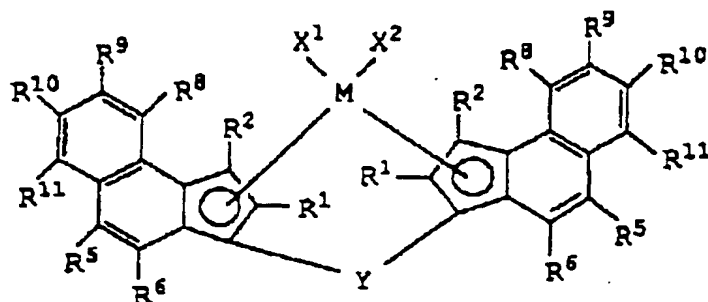
Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$

[ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン基、テトラフェニル-1,2-ジシリレン基などのアルキルジシリレン基、アルキルアリアルジシリレン基、アリアルジシリレン基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、 R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子

数 1 ～ 2 0 のハロゲン化炭化水素基である。

このうち 2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが好ましい。

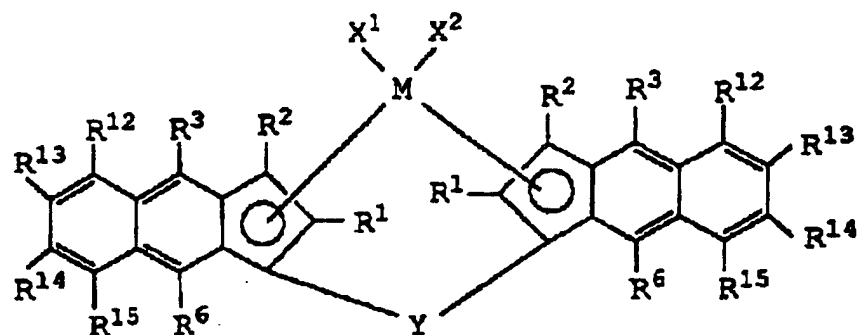
以下に上記式 [Ic] で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pMePh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₄	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ *1	CH ₃	H	H	H	CH ₂ *1	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 1 : R⁵とR¹¹とは、互いに結合して5員環を形成している。

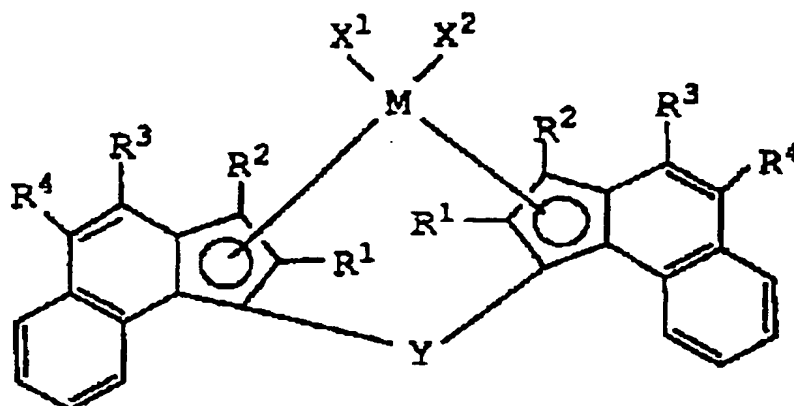
Me : メチル、Ph : フェニル



R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	H	H	CH ₂ ^{*2}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 2 : R³とR¹²、R⁶とR¹⁵とは、互いに結合して5員環を形成している。

Me : メチル、Ph : フェニル

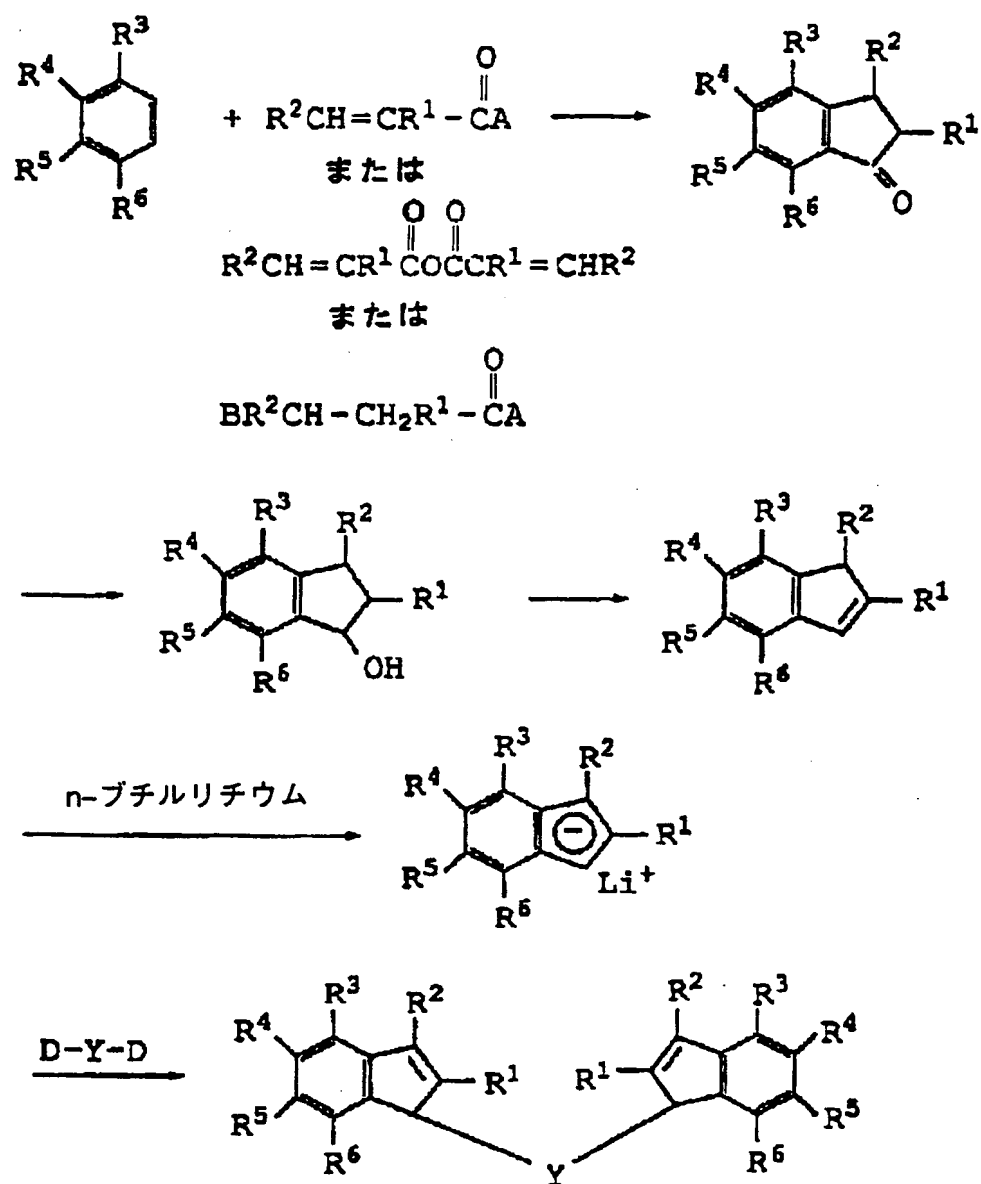


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

Me : メチル

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

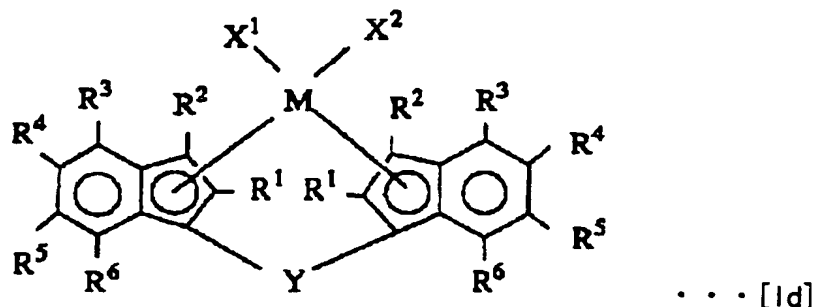
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



(ただし、A、BおよびDはハロゲン原子である)

本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明においては、また下記式 [Id] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。



式 [Id] 中、M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶としては、前記式 [Ic] の場合と同様なものが挙げられる。R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、R³を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、R³とR⁵、またはR³とR⁶がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R¹、R²で例示した置換基が挙げられる。

R³、R⁴、R⁵およびR⁶で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。アルキル基(炭素原子数1～20の炭化水素基)としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

また R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

X^1 、 X^2 、 Y および R^7 としては、前記式 [Ic] の場合と同様のものが挙げられる。以下に上記式 [Id] で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*n*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-メチル-6-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(*i*-プロピル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(*i*-プロピル)-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-

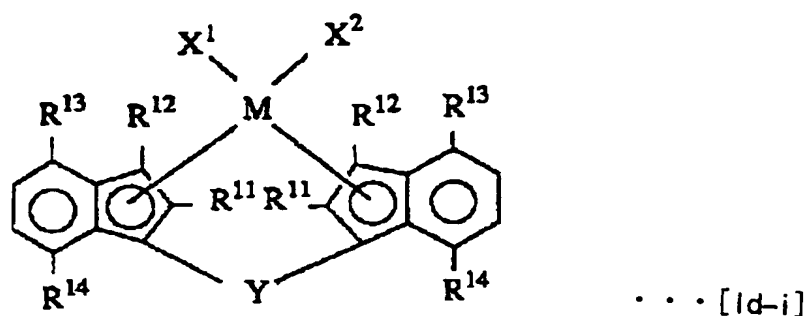
ブチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-sec-ブチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4,6-ジ(sec-ブチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-tert-ブチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-シクロヘキシル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-ベンジル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニルエチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-クロロメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-トリメチルシリルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-トリメチルシロキシメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル) シリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル) シリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル) シリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-1-イン

デニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-トリル) シリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-クロロフェニル) シリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (*p*-フェニルスルフィナト)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-エチル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、*R*型または*S*型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。また上記の式 [Id] で示される遷移金属化合物 (メタロセン化合物) は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平 4-268307 号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明においては、上記のようなメタロセン化合物のうち、特に下記の一般式 [Id-i] または [Ic-i] で示される化合物が好ましく用いられる。一般式 [Id-i] で示されるメタロセン化合物は、上記式 [Id] で示される化合物の一部であり、また、一般式 [Ic-i] で示されるメタロセン化合物は、上記式 [Ic] で示される化合物の一部である。



式[Id-i]中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

R¹¹およびR¹²

R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、炭素原子数1～20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、

ビフェニル、 α - または β - ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニル等のアリール基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などの有機シリル基で置換されていてもよい。

酸素含有基としては、具体的には、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、具体的には、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート等のスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基などが挙げられる。

窒素含有基としては、具体的には、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

リン含有基としては、具体的には、ジメチルフォスフィノ基、ジフェニルフォスフィノ基などが挙げられる。R¹¹は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

またR¹²は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

R¹³およびR¹⁴

R¹³およびR¹⁴は、上記に例示したような炭素原子数1～20のアルキル基である。R¹³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。R¹⁴は、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

X¹およびX²

X¹およびX²は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、上記に例示したような炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

Y

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{15}-$ 、 $-P(R^{15})-$ 、 $-P(O)(R^{15})-$ 、 $-BR^{15}-$ または $-AlR^{15}-$

〔ただし、R¹⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基〕であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレ

ン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリアルアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレン等の上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリアルジシリル基、アリアルジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などが挙げられる。

R¹⁵は、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基であることが特に好ましい。

以下に上記一般式 [Id-i] で表わされるメタロセン化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-sec-ブチル-1-インデニル)ジルコ

ニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*t*-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*n*-ペンチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*n*-ヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-フェニルエチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-クロロメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジエチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*i*-プロピル)シリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*n*-ブチル)シリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*t*-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*t*-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジク

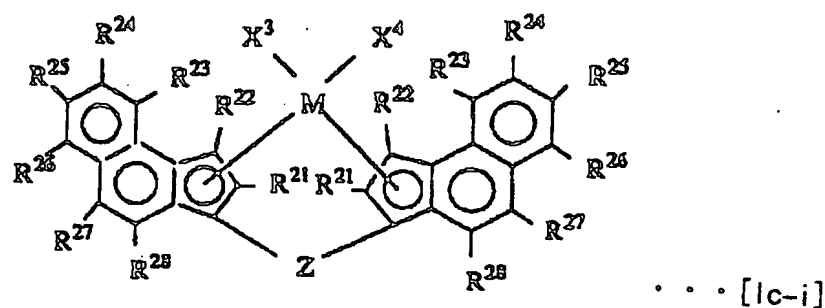
ロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル)
ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-
プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル)
シリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチル-1-インデ
ニル) ジルコニウムジブロミド rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-
エチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac
-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-n-ブチル-
1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-ト
リメチル-4-sec-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチル-1-インデ
ニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-
4-n-ヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス (2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシル-
1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-ト
リメチル-4-トリメチルシリルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチル-1-
インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,7-トリ
メチル-4-フェニルエチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ
ルシリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロルメチル-1-インデニル)

ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-クロルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジエチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*i*-プロピル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*n*-ブチル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*t*-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*t*-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-エチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-トリル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-クロロフェニル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス(*p*-フェニルスルフィナト)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジ

クロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリドなど。

これらの中で、4位に*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有する化合物が、特に好ましい。本発明では、通常、前記遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。本発明で好ましく用いられる下記式 [Ic-i] で示される化合物は、EP-549900号およびカナダ-2084017号の明細書に記載されている。



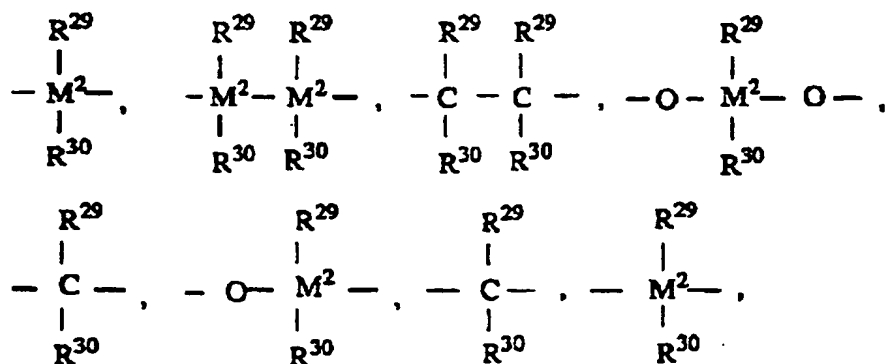
式[Ic-i]中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。R²¹は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好

ましくはフッ素原子または塩素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{OSiR}_3$ 、 $-\text{SiR}_3$ または $-\text{PR}_2$ 基 (ただし、R はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基) である。

$\text{R}^{22} \sim \text{R}^{28}$ は、同一でも異なってもよく、 R^{21} と同様の原子または基であり、これら $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{28}$ のうち隣接する少なくとも 2 個の基は、それらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

X^3 および X^4 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH 基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルコキシ基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリールオキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基である。

Z は、



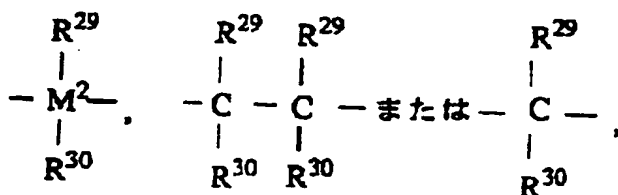
$=BR^{29}$ 、 $=AlR^{29}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、
 $=SO_2$ 、 $=NR^{29}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{29}$ または $=P(O)R^{29}$ である。

ただし、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、特に好ましくはメチル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基である。

また R^{29} と R^{30} とは、それぞれ、それらの結合する原子とともに環を形成してもよい。 M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。

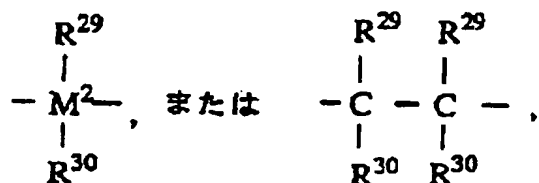
上述のアルキル基は、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、ハロゲン（ハロゲン化）はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特に好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

このような式 [Ic-i] で示される化合物のうちでも、 M は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^{21} は、互いに同じであり、炭素原子数1～4のアルキル基であり、 $R^{22} \sim R^{28}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基であり、 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、 Z は、

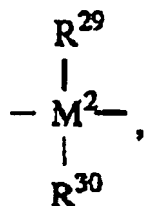


(M^2 はケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。)である化合物が好ましく、置換基 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{27}$ は、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

さらには、 M は、ジルコニウムであり、 R^{21} は、互いに同一で炭素原子数1～4のアルキル基であり、 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{27}$ は、同一でも異なっているもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子であり、 X^3 および X^4 は、いずれも塩素原子であり、 Z は、



(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。)である化合物が好ましく、特に、 M は、ジルコニウムであり、 R^{21} は、メチル基であり、 $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{28}$ は、水素原子であり、 X^3 および X^4 は、塩素原子であり、 Z は、



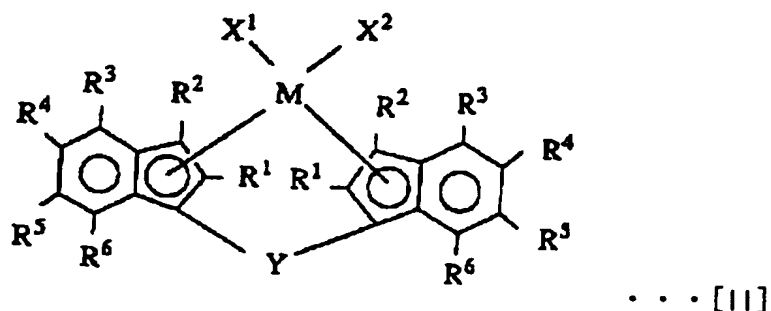
(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっている、メチル基またはフェニル基である)である化合物が好ましい。以下にこのような式 [Ic-i] で示されるメタロセン化合物を数例示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、通常式 [Id-i] または [Ic-i] で示されるメタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

上記のようなメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

次に、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体の調製に際して用いられるメタロセン化合物 [A] としては、下記の一般式 [II] で示される化合物が挙げられる。



式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

置換基R¹

R¹は、炭素原子数1～6の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル、プロペニル等のアルケニル基などが挙げられる。

これらのうち、インデニル基に結合した炭素が1級のアシル基が好ましく、さらに炭素原子数1～4のアシル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

置換基R²、R⁴、R⁵、R⁶

R²、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ同一または相異なっているいてもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR¹と同様の炭素原子数1～6の炭化水素基である。

ここでハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

置換基R³

R^3 は、炭素原子数 6 ～ 16 のアリール基である。このアリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。

アリール基としては、具体的には、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、アセアントリレニル基、テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ビフェニル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基が好ましい。

また、このアリール基の置換基である炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、上記例示のアリール基、およびトリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、ベンジルフェニル等のアリール基などが挙げられる。

また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的には、前記と同様のハロゲン原子および炭化水素基が挙げられる。

また、酸素含有基としては、具体的には、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、

ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、具体的には、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート等のスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基などが挙げられる。

これらのうち、 X^1 および X^2 は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

Y

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ （ただし、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリールアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレン等の上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチル

シリレン、ジエチルシリレン、ジ (n-プロピル) シリレン、ジ (i-プロピル) シリレン、ジ (シクロヘキシル) シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ (p-トリル) シリレン、ジ (p-クロロフェニル) シリレン等のアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2- ジシリル、テトラフェニル-1,2- ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などが挙げられる。

R'は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。

以下に上記一般式 [II] で表わされるメタロセン化合物の具体例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス (4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (α-ナフチル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (β-ナフチル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (1-アントラセニル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (2-アントラセニル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (9-アントラセニル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (9-フェナントリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロ

リド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-フルオロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*m*-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*o*-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*o,p*-ジクロロフェニル)フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-プロモフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-トリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*m*-トリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*o*-トリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*o,o'*-ジメチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-エチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p-i*-プロピルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-ベンジルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*p*-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*m*-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*p*-トリメチルシリレンフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(*m*-トリメチルシリレンフェニル)-1-インデニル)

ル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジエチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジシクロヘキシルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ (p-トリル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルスタニレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムクロリド SO_2Me 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフ

チル) インデニル)) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(β-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(o-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4-ジメチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,5-ジメチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(o-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジクロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,6-ジクロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac

・ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (3,5-ジクロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (2-ブロモフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (3-ブロモフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (4-ブロモフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (4-ピフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-エチル-4- (4-トリメチルシリルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニル インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-i-プロピル-4-フェニル インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-i-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-i-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-i-プロピル-4- (8-メチル-9-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン・ビス {1- (2-i-プロピル-4- (5-アセナフチル)}

インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル

ル) インデニル)) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4-フェニルインデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4- (α -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル))} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセ

ニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェリニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに代えた化合物を挙げることにもできる。本発明では、通常、上記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

本発明では、上記のようなメタロセン化合物を2種以上組合わせて用いることができる。このようなメタロセン化合物は、*Journal of Organometallic Chem.* 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書に準じて製造することができる。

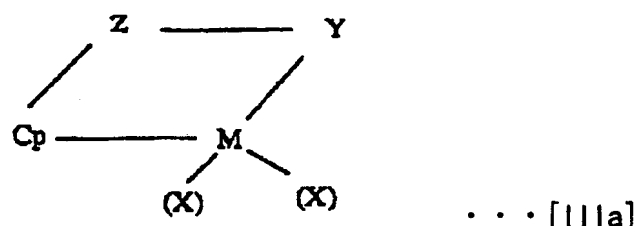
また、上記一般式 [II] で示されるメタロセン化合物のほかに、下記一般式 [I II] で示されるメタロセン化合物が挙げられる。



(Mは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属であり、 L^a は、非局在化

π 結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、Xは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または20以下の炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。）

このような式 [III] で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式 [IIIa] で示される化合物が好ましい。



Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、上記と同様である。Cpは、Mに π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体である。

Zは、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素（例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ）であり、Yは、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような式 [IIIa] で表わされる化合物としては、具体的には、(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) チタンジクロリド、((t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイル) チタンジクロリド、(ジベンジル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) チタンジクロリド、(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルチタン、(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)

シラン) ジメチルチタン、((*t*-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) -1,2- エタンジイル) ジベンジルチタン、((メチルアミド) (テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) -1,2- エタンジイル) ジネオペンチルチタン、((フェニルホスフィド) (テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) メチレン) ジフェニルチタン、(ジベンジル (*t*-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルチタン、(ジメチル (ベンジルアミド) (η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) ジ (トリメチルシリル) チタン、(ジメチル (フェニルホスフィド) - (テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルチタン、((テトラメチル- η^5 - シクロペンタジエニル) -1,2- エタンジイル) ジベンジルチタン、(2- η^5 - (テトラメチル- シクロペンタジエニル) -1- メチル- エタノレート(2-)) ジベンジルチタン、(2- η^5 - (テトラメチル- シクロペンタジエニル) -1- メチル- エタノレート(2-)) ジメチルチタン、(2- ((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H- フルオレン-9- イル) シクロヘキサノレート(2-)) ジメチルチタン、(2- ((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H- フルオレン-9- イル) シクロヘキサノレート(2-)) ジベンジルチタンなどが挙げられる。

本発明では、上記のような式 [III] で表わされるメタロセン化合物は、2 種以上組合わせて用いることもできる。上記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を例示することもできる。

これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。長鎖分岐型のエチレン・ α - オレフィンランダム共重合体の調製に際し、上述したメタロセン化合物の中でも、上記一般式 [II] で示されるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物 [B]

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

- 1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。
- 2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。
- 3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチ

ルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒が挙げられる。

さらに、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C]

本発明で用いられるメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] としては、特表平 1-501950 号公報、特表平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US-5321106 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

ルイス酸としては、Mg 含有ルイス酸、Al 含有ルイス酸、B 含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうち B 含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸としては、具体的には、下記一般式で表わされる化合物を例示することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。) 上記一般式で表わされる化合物としては、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちでは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物 [A] と反応することによりメタロセン化合物 [A] をカチオン化し、イオン対を形成することにより選

移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるアニオンが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどを例示することができる。

本発明においては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素等のN,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジ（n-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素等のジアルキルアンモ

ニウム塩、トリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素等のトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

また、以下のようなホウ素原子を含有するイオン性化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ（n-ブチル）アンモニウムであるが、これに限定されない。）アニオンの塩、たとえばビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕

ドデカクロロドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1- カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1- カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1- カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1- トリメチルシリル・1- カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1- カルバドデカボレートなど、さらには下記のようなボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物は、ルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

ボラン化合物、カルボラン錯化合物、およびカルボランアニオンの塩として

は、たとえばデカボラン (1 4)、7,8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、2,7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 4)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (1 3)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カルボラン化合物、およびカルボランの塩としては、たとえば4-カルバノナボラン (1 4)、1,3-ジカルバノナボラン (1 3)、6,9-ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

さらに、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ (n-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。)

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ (n-ブチル) ア

ンモニウムビス（ノナヒドライド・1,3- ジカルバノナボレート）コバルテート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）フェレート（鉄酸塩）（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）コバルテート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）ニッケレート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）キューレート（銅酸塩）（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）アウレート（金属塩）（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナヒドライド・7,8- ジメチル・7,8- ジカルバウンデカボレート）フェレート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナヒドライド・7,8- ジメチル・7,8- ジカルバウンデカボレート）クロメート（クロム酸塩）（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（トリプロモオクタヒドライド・7,8- ジカルバウンデカボレート）コバルテート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカヒドライドジカルバドデカボレート）コバルテート（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカヒドライドドデカボレート）ニッケレート（III）、トリス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカヒドライド・7- カルバウンデカボレート）クロメート（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカヒドライド・7- カルバウンデカボレート）マンガネート（IV）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカヒドライド・7- カルバウンデカボレート）コバルテート（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカヒドライド・7- カルバウンデカボレート）ニッケレート（IV）などが挙げられる。

上記のような化合物〔C〕は、2種以上組合わせて用いることもできる。

有機アルミニウム化合物 [D]

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 [D] は、たとえば下記一般式(D1)

:



(式中、 R^n は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である)で示すことができる。

上記式(D1)において、 R^n は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライ

ド等のアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

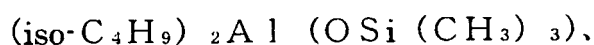
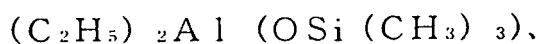
また、有機アルミニウム化合物[D]として、下記の式(D2)：



(式中、 R^5 は、上記式(D1)における R^5 と同様であり、Yは、 $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7_3$ 基、 $-OAlR^8_2$ 基、 $-NR^9_2$ 基、 $-SiR^{10}_3$ 基または $-N(R^{11})AlR^{12}_2$ 基であり、nは1～2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^9 は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10} および R^{11} は、メチル基、エチル基などである。)で表わされる化合物を用いることもできる。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

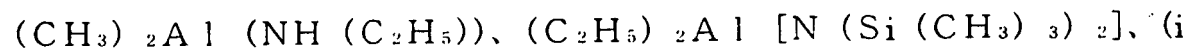
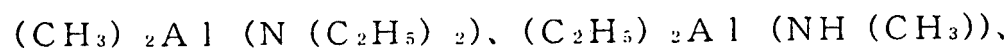
(ii) $R^5_n Al (OSiR^7_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(iii) $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(iv) $R^5_n Al (NR^9_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



$\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ など。

(v) $\text{R}^5_n\text{Al}(\text{SiR}^{10}_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば

$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ など。本発明では、これらのうちでも R^5_3Al 、 $\text{R}^5_n\text{Al}(\text{OR}^6)_{3-n}$ 、 $\text{R}^5(\text{OAlR}^8_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2 種以上組合わせて用いることもできる。

本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物 [A] を含んでおり、たとえば上記したようにメタロセン化合物 [A] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] とから形成することができる。また、メタロセン化合物 [A] と、メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物 [A] とともに、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] とメタロセン化合物 [A] とが反応してイオン対を形成する化合物 [C] とを併用することもできる。また、これらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物 [D] を併用することが特に好ましい。

本発明では、上記メタロセン化合物 [A] は、重合容積 1 リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約 0.00005～0.1 ミリモル、好ましくは約 0.0001～0.05 ミリモルの量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、遷移金属原子 1 モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約 1～10,000 モル、好ましくは 10～5,000 モルとなるような量で用いることができる。

メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] は、遷移金属原子 1 モルに対して、ボロン原子が、通常、約 0.5～20 モル、好ましく

は1～10モルとなるような量で用いられる。

さらに有機アルミニウム化合物〔D〕は、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物〔C〕中のボロン原子1モルに対して、通常、約0～1,000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させると、優れた重合活性で直鎖状または長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得ることができる。

なお、バナジウム系触媒などの第VB族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させても十分な重合活性で直鎖状または長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得ることができない。

本発明では、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物〔A〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、イオン対を形成する化合物〔C〕、さらには有機アルミニウム化合物〔D〕をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物〔A〕を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いる

ことができる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

上記メタロセン化合物 [A]、有機アルミニウムオキシ化合物 [B]、イオン対を形成する化合物 [C] および有機アルミニウム化合物 [D] は、通常 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で混合接触させることができる。

本発明では、エチレンと、炭素原子数 $6 \sim 20$ の α -オレフィンとの共重合は、通常 $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、大気圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは大気圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、特に好ましくは大気圧 $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件下で行なうことができる。

この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

また、本発明で好ましく用いられる直鎖状および長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述したような方法により得られるが、これらの共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

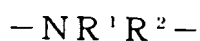
グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の調製

グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上述したような未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に極性モノマーをグラフト共重合して製造される。このような極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性

不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸、その無水物及びその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル等を挙げることができるが、特には不飽和カルボン酸及びその無水物が好ましい。

水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロヘキサノイルオキシ）エチルアクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル及び、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン1, 4-ジオール、グリセリンモノアルコール等を挙げることができる。

アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で表されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。



（式中、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^2 は、水素原子、炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、炭素数8～12、好まじ

くは6～9のシクロアルキル基である。なお、上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有しても良い。）

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノメチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、

N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、

p-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等のイミド類を挙げることができる。

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合基及びエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、あるいはマレイン酸、フマル酸、クロトン酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2，2，1]ヘプト-5-エン-2，3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）、エンド-シス-ビスシクロ[2，2，1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2，3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）等の不飽和ジカルボン酸のモノグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1～12）、p-スチレンカルボン酸

のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等を挙げることもできる。

不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体（例えば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等）を挙げることもできる。

この誘導体としては、たとえば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）クリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチル及びメタクリル酸アミノプロピル等を挙げることもできる。

ビニルエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル

ル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等を挙げることができる。

これらの極性モノマーは単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に、上記極性モノマーから選ばれる少なくとも1種の極性モノマーをグラフト共重合させる方法として、種々の方法を挙げることができる。例えば、該エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、上記極性モノマー及びラジカル重合開始剤を添加して加熱、攪拌してグラフト共重合反応させる方法、該エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を加熱溶融して、得られる溶融物に極性モノマー及びラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト共重合させる方法、該エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、極性モノマー及びラジカル重合開始剤を予め混合し、得られる混合物を押し出し機に供給して加熱混練しながらグラフト共重合反応させる方法、該エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に、上記極性モノマー及びラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、該エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が溶解しない最高の温度まで加熱し、グラフト共重合反応させる方法などを挙げることができる。

反応温度は、50℃以上、特に80～200℃の範囲が好適であり、反応時間は1～10時間程度である。

反応方式は、回分式、連続式のいずれでも良いが、グラフト共重合を均一に行うためには回分式が好ましい。

ラジカル重合開始剤を使用して重合を行う場合、用いられるラジカル重合開始剤は、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と前記極性モノマーとの反応を促進するものであれば何でも良いが、特に有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。

具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシノー3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシド)ヘキサン、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート及びtert-ブチルペルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、例えば、アゾビス-イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリルがある。

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

ラジカル重合開始剤は、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体100重量部に対して、0.001~10重量部程度の量で使用されることが好ましい。

グラフト反応は前記の通り、有機溶剤中、または無溶媒で行うことができるが、本発明に係る樹脂分散物は、グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を有機溶剤に分散させたものであり、有機溶剤中で反応した場合はそのまま、またはさらに同種または他種の有機溶剤を加え、有機溶剤を用いずにグラフト反応を行った場合には、あらためて有機溶剤を添加して調製することがで

きる。

このように反応時、または反応後に加えて、接着剤等を形成させるための有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。この中では、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン類が好ましい。

これら有機溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いても良い。

なお、本発明で用いられるグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、該グラフト変性共重合体100重量%中、極性モノマーから誘導される成分の含有量（グラフト量）が、0.1から15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。このようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、極性モノマー成分の含有量がこの範囲の値となるように、上記グラフト反応条件を調製して製造することができる。

また、このようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、その変性共重合体中におけるグラフト量が、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%となるように、グラフト量のより高いグラフト変性共重合体に未変性共重合体を混合して、グラフト量を調整して製造することもできる。

グラフト変性共重合体と未変性共重合体とを混合する場合、例えば、変性共重合体 5 ないし 9 5 重量部に対し、未変性共重合体が 9 5 ないし 5 重量部混合される。

本発明の樹脂分散物は、以上説明したグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、固体状粒子となって有機溶媒に分散している。

本発明に係る樹脂分散物の固形分濃度および粘度は、特に限定されず、その用途に応じて適宜選択できる。

例えば、本発明に係る樹脂分散物を接着剤として使用する場合、グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体及び溶媒の種類によっても異なるが、固形分濃度が 3 ~ 5 0 重量%、B 型粘度計による溶液粘度が 5 ~ 4 0 0 0 c p s 程度の分散物が、接着工程における作業性の点で好ましい。

本発明に係る樹脂分散物では、グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる固体状粒子は、その粒子径（コータカウンターによる測定）が、1 ~ 5 0 μ m（ミクロン）、特に 3 ~ 3 0 μ m であることが好ましい。

また、本発明の樹脂分散物中には、発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の顔料、充填剤、安定剤その他の配合剤を任意に配合することができる。

本発明の樹脂分散物は、例えば、以下の方法で製造できる。先ず、上記グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を上記有機溶媒に混合し、加熱することにより完全に溶解させる。溶解時の温度は通常、1 0 0 ~ 1 5 0 $^{\circ}$ C である。ついで、該溶液を冷却し、変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を析出させるが、5 0 ~ 9 0 $^{\circ}$ C の範囲で析出するように予め溶媒組成を設定し、この間の平均冷却速度を 1 ~ 2 0 $^{\circ}$ C / 時間、好ましくは 2 ~ 1 0 $^{\circ}$ C / 時間に調節することが必要である。あるいは親溶媒にのみ溶解し、親溶媒に対する析出

が終了した後に貧溶媒を加えて、さらに析出を行っても良い。

以上説明した本発明の樹脂分散物は、ポリオレフィン同士、またはポリオレフィンと金属とを接着する接着剤、ヒートシール剤として、或いはポリオレフィン部材または金属部材の塗装に用いる塗料の原料、またはプライマーとして好適に用いることができる。

例えば、本発明の樹脂分散物を金属板上に塗布して樹脂塗工金属板を製造することができる。この際、塗工膜は、アルミニウム、ステンレス等の金属板または金属箔などに本発明の樹脂分散物をロールコーター等で塗布し、溶媒を除去して、厚さ0.5ないし10ミクロン(μm)程度の層として形成される。

また、この塗工膜を下地層とし、その表面に仕上塗料を塗布して仕上層とすることにより、層間の接着性の優れた多層塗工膜を有する金属板を得ることができる。

また、この塗工膜を接着層とし、その表面にポリオレフィンシートまたはフィルムを積層することにより、層間の接着性の優れた積層体を得ることができる。

発明の効果

本発明に係る樹脂分散物は、ポリオレフィン同士、あるいは金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール接着剤として、優れた接着性を示すため、特に包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマーとしても有効に使用できる。

したがって、本発明に係る樹脂分散物によれば、塗工膜の密着強度に優れた樹脂塗工金属板を得ることができる。

以下に実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されるものではない。

実施例 1

<エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製>

(触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製フラスコにビス(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリドを0.5mg入れ、さらにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1; 1.1mol/リットル)1.57ml、及びトルエン2.76mlを添加することにより触媒溶液を得た。

(重合) 十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン720ml、1-オクテン150ml及び水素30mlを挿入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル及び上記の調製した触媒溶液0.5ml(Zrとして0.001ミリモル)をエチレンで圧入することにより、重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより、全圧を4.0Kg/cm²-Gに保ち、70℃で60分間重合を行った。少量のエタノールを系内にパージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により分離し、減圧かで一晚乾燥し、直鎖状エチレン・1-オクテンランダム共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、オクテン含量が7mol%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.1dl/gであり、ガラス転移温度が-52℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が20%であり、GPCより求めた分子量分布(Mw/Mn)が2.0であり、B値が1.1であり、 g_{η^*} 値が1.0であった。

(無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製)

攪拌翼を備えた15リットルのオートクレーブにトルエン3966g、上記ランダム共重合体700gを入れ、十分に窒素置換した後、攪拌しながら145℃に昇温した。温度を保ったまま、ジ-tert-ブチルパーオキサイド12.0gをトルエン39.2gに溶解した溶液と、無水マレイン酸51.6gをトルエン39.2gに溶解した溶液を、4時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに145℃で2時間後反応を行った。反応終了後、溶液を室温まで冷却し、溶液にアセトンを加えて変性ランダム共重合体を析出した。析出した変性ランダム共重合体を繰り返しアセトンで洗浄した後、乾燥し、試料を得た。この変性ランダム共重合体の $[\eta]$ は1.1dl/g、無水マレイン酸のグラフト量は1.2重量%であった。

また、得られた無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、ガラス転移温度が-60℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が20%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.0であり、B値が1.1であった。

(樹脂分散物の製造と評価)

得られた変性ランダム共重合体550gとトルエン4950gを攪拌機を備えた上記オートクレーブに入れ、130℃に過熱して樹脂を完全に溶解した後、85℃までを1時間、85℃から40℃までを4.5時間、40℃から30℃までを30分で降温し、樹脂分散物を得た。該分散物の分散粒子径をコーターカウンターで測定したところ、9ミクロン(μm)であった。

得られた樹脂分散物をバーコーターを使用して、アルミ箔(50 μm)に塗布、風乾した後、200℃にセットしたエア・オーブン中で10秒間加熱し、均一な塗工箔を得た。この塗工箔とLLDPEシート(アコス工業(株)製 厚さ:300 μm)をJISZ1707に準拠した方法により100~200℃の温

度で1秒間、 1 kg/cm^2 の圧力をかけて、熱接着し、試料とした。この試料の 180° 剥離強度を常温で測定した結果を表1に記した。

比較例1

＜エチレン・1-ブテンランダム共重合体の調製＞

重合器中で、オキシ三塩化バナジウムとエチルアルミニウムセスキクロリドを重合触媒とし、重合溶媒ヘキサン中にエチレンと1-ブテンの混合ガス及び水素ガスを供給し、 40°C 、 5 kg/cm^2 、滞留時間1時間の条件下で連続的にエチレンと1-ブテンとを重合した。次いで、得られた反応溶液から溶媒を分離し、目的とするエチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、ブテン含量が11.5モル%、 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 1.47 dl/g であり、ガラス転移温度が -60°C 、X線回折法により測定した結晶化度が2%であり、B値が1.1であった。

（無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体の調製）

実施例1において、エチレン・1-オクテンランダム共重合体を、上記エチレン・1-ブテンランダム共重合体に変更する以外は、実施例1と同様の方法で変性共重合体を合成した。この変性共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 1.4 dl/g 、無水マレイン酸のグラフト量は0.9重量%であった。

次いで、実施例1と同様に樹脂分散物の製造と評価を行った。結果を表1に示す。

表 1

	ヒートシール温度 (°C)					
	100	120	140	160	180	200
実施例 1	250	2300	2500	2500	3000	3000
比較例 1	50	700	1500	2000	1800	1680

単位 g / 15 mm

実施例 2

実施例 1 と同様にして樹脂分散物を調製した。この樹脂分散物を、アルミニウム箔およびインキ塗工アルミ箔に、実施例 1 と同様にロールコーターを用いて塗布することにより、塗工膜を形成した。

次いで、実施例 1 と同様に塗工膜を介し、アルミニウム箔とLLDPEシートとを積層して試料 1 を、アルミニウム箔とポリプロピレンシートとを積層して試料 2 を、かつインキ塗工アルミニウム箔とLLDPEとを積層して試料 3 を各々調製した（ヒートシール温度はいずれも140°C）。

得られた試料 1 ～ 3 の接着性をテストした。結果を表 2 に示す。

表 2

	接着強度
試 料 1	2500 g / 15 mm
試 料 2	1700 g / 15 mm
試 料 3	1600 g / 15 mm

請求の範囲

1. (a) エチレンおよび炭素原子数 6 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成成分を含み、両成分の合計 100 モル%中、エチレン成分が 75 ～ 97 モル%かつ前記 α -オレフィン成分が 3 ～ 25 モル%であり、
- (b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.2 ～ 5.0 dl/g であり、かつ、
- (h) 極性モノマーから誘導されるグラフト成分を含み、かつ該極性モノマーグラフト成分が 0.1 ～ 15 重量%の量で含まれるグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固体状粒子を、有機溶媒に分散してなることを特徴とする樹脂分散物。
2. 前記グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに
- (c) ガラス転移温度 (T_g) が -40℃以下であり、
- (d) X線回折法により測定された結晶化度が 30%未満であり、
- (e) GPCにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が、3以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂分散物。
3. 前記グラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに
- (f) 下記等式：
- $$B \text{ 値} = POE / (2PO \cdot PE)$$
- (式中、POE、2POおよびPEは、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められたパラメーターであり、PE及びPOは、それぞれ変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分と α -オレフィンの合計モル数

に対する、エチレン、 α -オレフィンのそれぞれのモル分率であり、POEは、全ダイアッド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である) から算出して求めたB値が、1.0～1.4であることを特徴とする請求項2に記載の樹脂分散物。

4. 前記変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる分散固体状粒子の粒子径 (コータカウンターによる測定) が、5～50 μm であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂分散物。

5. 樹脂分散物の中の固形分濃度が3～50重量%であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂分散物。

6. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、メタロセン系の触媒を用いて調製されたことを特徴とする請求項1に記載の樹脂分散物。

7. (a') エチレンおよび炭素原子数6～20の α -オレフィンから誘導される構成成分を含み、両成分の合計100モル%中、エチレン成分が75～97モル%かつ前記 α -オレフィン成分が3～25モル%であり、

(b') 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2～5.0 dl/gである未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に極性モノマーをグラフトして、該極性モノマーから誘導されるグラフト成分を0.1から15重量%の量で含むグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を製造した後に、該グラフト変性共重合体の固体状粒子を有機溶媒に分散させることを特徴とする樹脂分散物の製造方法。

8. 前記未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに
(c') ガラス転移温度 (T_g) が -40°C 以下であり、
(d') X線回折法により測定された結晶化度が 30% 未満であり、かつ
(e') GPCにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が、3 以下である
ことを特徴とする請求項 7 に記載の樹脂分散物の製造方法。

9. 前記未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに
(f') 下記等式：

$$B \text{ 値} = \text{POE} / (2 \text{ PO} \cdot \text{PE})$$

(式中、POE、2 PO および PE は、 ^{13}C -NMR スペクトルから求められたパラメーターであり、PE 及び PO は、それぞれ変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分と α -オレフィンの合計モル数に対する、エチレン、 α -オレフィンのそれぞれのモル分率であり、POE は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である) から算出して求めた B 値が、1.0 から 1.4 であることを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂分散物の製造方法。

10. 前記未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、さらに、
(g') 該未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と同一の重量平均分子量 (光散乱法による) を有し、かつエチレン含量が 70 モル% である直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ に対する、上記 (b') で測定される極限粘度 $[\eta]$ の比 ($g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})$) が 0.95 を超える値である直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である

ことを特徴とする請求項 9 に記載の樹脂分散物の製造方法。

1 1. 請求項 1 の樹脂分散物を製造することを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂分散物の製造方法。

1 2. 請求項 1 の樹脂分散物を金属板上に塗布して塗工膜を形成することを特徴とする樹脂塗工金属板の製造方法。

1 3. 前記塗工膜上に、仕上塗料を塗布して仕上層を形成することを特徴とする請求項 1 2 記載の樹脂塗工金属板の製造方法。

1 4. 請求項 1 の樹脂分散物を金属板上に塗布して接着層を形成し、該接着層を介してポリオレフィンシートまたはフィルムを積層することを特徴とする積層板の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06
C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06
C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Derwent WPIL "C08L51/06", "C08L23/26", "ethylene", "graft",
"particle", "dispersion" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5624996, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 29 April, 1997 (29.04.97), Claims; Column 3, lines 42 to 53; Column 3, line 63 to Column 4, line 10; Column 6, lines 39 to 48 & JP, 64-045448, A Claims; page 3, lower left column, line 9 to lower right column, line 20; page 5, lower right column, lines 3-12 & EP, 304245, A1 & DE, 3884888, B2	1-11
X	JP, 01-306451, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 11 December, 1989 (11.12.89), Claims; page 4, lower left column, lines 3 to 13 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2000 (08.03.00)

Date of mailing of the international search report
21 March, 2000 (21.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06, C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06, C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI アブストラクト中の "C08L51/06", "C08L23/26", "ethylene", "graft", "particle", "dispersion"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5624996, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 29. 4月. 1997 (29. 04. 97) 特許請求の範囲、第3欄第42行-第53行、第3欄第63行-第4欄第10行、第6欄第39行-第48行 & JP, 64-045448, A、特許請求の範囲、第3頁左下欄第9行-右下欄第20行、第5頁右下欄第3行-第12行 & EP, 304245, A1 & DE, 3884888, B2	1-11
X	JP, 01-306451, A (三井石油化学工業株式会社) 11. 12月. 1989 (11. 12. 89) 特許請求の範囲、第4頁左下欄第3行-第13行 ファミリーなし	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SF-653	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/07143	国際出願日 (日.月.年) 20.12.99	優先日 (日.月.年) 18.12.98
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06,
C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L51/06, C08L23/26, C08J3/02, C09D151/06,
C09D123/26, C09J151/06, C09J123/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI アブストラクト中の "C08L51/06", "C08L23/26", "ethylene", "graft",
"particle", "dispersion"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X ✓	US, 5624996, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.,) 29. 4月. 1997 (29. 04. 97) 特許請求の範囲、第3欄第42行-第53行、第3欄第63行-第 4欄第10行、第6欄第39行-第48行 & JP, 64-045448, A、特許請求の範囲、第3頁左下 欄第9行-右下欄第20行、第5頁右下欄第3行-第12行 & EP, 304245, A1 & DE, 3884888, B2	1-11
X ✓	JP, 01-306451, A (三井石油化学工業株式会社) 11. 12月. 1989 (11. 12. 89) 特許請求の範囲、第4頁左下欄第3行-第13行 ファミリーなし	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
Suzuki & Associates
Gotanda Yamazaki Building, 6th
floor
13-6, Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku
Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00)		
Applicant's or agent's file reference SF-653		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP99/07143	International filing date (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 29 June 2000 (29.06.00) under No. WO 00/37558

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



THIS PAGE BLANK (USPTO)